

**MOLECULAR WEIGHT INCREASE OF ETHYLENE POLYMER OR
ETHYLENE/ALPHA-OLEFIN COPOLYMER**

Publication number: JP58217505

Publication date: 1983-12-17

Inventor: FUKAWA ISABUROU; YONEDA HARUYUKI

Applicant: ASahi CHEMICAL IND

Classification:

- International: C08L23/00; C08F8/00; C08F8/42; C08K5/54;
C08K5/5419; C08K5/5465; C08K5/549; C08L7/00;
C08L21/00; C08L23/08; C08L101/00; C08L23/00;
C08F8/00; C08K5/00; C08L7/00; C08L21/00;
C08L101/00; (IPC1-7): C08F8/42; C08K5/54; C08L23/08

- European:

Application number: JP19820098509 19820610

Priority number(s): JP19820098509 19820610

Ref 2

Report a data error here

Abstract of JP58217505

PURPOSE: To increase the MW of the titled (co)polymer at low cost, by reacting it with a specified silane or siloxane compound. **CONSTITUTION:** The MW of an ethylene polymer or an ethylene/alpha-olefin copolymer is heightened by reacting 100pts.wt. said (co)polymer having at least 0.2 terminal vinyl group per 1,000 carbon atoms with 0.1-10pts.wt. silane or siloxane compound having at least two Si-bonded hydrogen atoms in the molecule, represented by formula I (wherein R1 and R2 are each a 1-12C alkyl, aryl or H), formula II (wherein R1-R6 are each H, a 1-12C alkyl or aryl and at least two of those are H, and X is an alkyl, aryl or imino), formula III (wherein R is H, a 1-12C alkyl or aryl and there are at least two hydrogen atoms in the molecule, and n is 0-10) or formula IV (wherein R is H, a 1-12C alkyl or aryl, there are at least two hydrogen atoms in the molecule, and n is 0-10).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-217505

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和58年(1983)12月17日

C 08 F 8/42

7308-4 J

C 08 K 5/54

7342-4 J

C 08 L 23/08

6609-4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

① エチレン重合体またはエチレン- α -オレフィン共重合体の分子量増加法

工業株式会社内

② 発明者 米田晴幸

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成

工業株式会社内

③ 特 願 昭57-98509

④ 出 願 昭57(1982)6月10日

⑤ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑥ 発明者 府川伊三郎

大阪市北区堂島浜1丁目2番6

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成

号

明 細 書

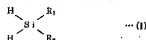
1. 発明の名称

エチレン重合体またはエチレン- α -オレフィン共重合体の分子量増加法

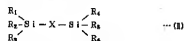
2. 特許請求の範囲

1. 末端ビニル基を1000炭素当り0.2個以上

含むエチレン重合体又はエチレン- α -オレフィン共重合体/0.0重量部に対し、一般式(I)~(IV)で表わされる分子中にケイ素に結合した水素を2個以上含むシラン又はシロキサン化合物0.1~10重量部を反応させることを特徴とするエチレン重合体又はエチレン- α -オレフィン共重合体の分子量増加法

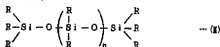


(R₁, R₂は炭素数1~12のアルキル基、アリル基又は水素を示す。)

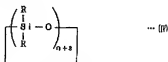


(R₁~R₄は水素、炭素数1~12のアルキル基

又はアリル基を示し、かつR₁~R₄中の少くとも2つは水素である。Xはアルキル基、アリル基、イミノ基を示す。)



(Rは水素、炭素数1~12のアルキル基又はアリル基を示し、かつ水素を1分子に2個以上含むものとする。nは0から10の整数である。)



(Rは水素、炭素数1~12のアルキル基又はアリル基を示し、かつ水素を1分子に2個以上含むものとする。nは0から10の整数である。)

2. 末端ビニル基を1000炭素当り0.2個以上含むエチレン重合体又はエチレン- α -オレフィン共重合体の密度が0.910~0.970 g/cm³である特許請求範囲第1項記載の分子量増加法

- 3 末端ビニル基を1000炭素当り0.2個以上含むエチレン-αオレフィン共重合体の密度が0.910〜0.940g/cm³であり、共重合体中のαオレフィン含量が2〜20重量%である特許請求範囲第1項記載の分子量増加法
- 4 末端ビニル基を1000炭素当り0.2個以上含むエチレン重合体又はエチレン-αオレフィン共重合体が、120℃以上の重合温度で、第IV〜VII族の遷移金属ハロゲン化合物とI〜III族の有機金属化合物の組合せからなるチーグラー触媒を用いて重合されたことを特徴とする特許請求範囲第1〜3項記載の分子量増加法
- 5 末端ビニル基を1000炭素当り0.2個以上含むエチレン重合体又はエチレン-αオレフィン共重合体が末端ビニル結合を1000炭素当り0.3個以上含むことを特徴とする特許請求範囲第1〜4項記載の分子量増加法
- 6 発明の詳細な説明
- 本発明は、エチレン重合体又はエチレン-αオレフィン共重合体の分子量増加及び/又は分子

量分布増加の方法に関するものである。

重合温度120℃以上のエチレン重合体又はエチレン-αオレフィン共重合体の融点以上で重合する溶液重合法あるいは高圧法転換法により、チーグラー触媒を用いて、エチレン又はエチレンとαオレフィンの混合物を重合する場合には、生成する重合体の分子量が高くなると重合体溶液の粘度が上昇し、重合体溶液の均一混合及び輸送が困難となる。特にエチレンとαオレフィンの共重合の場合には、αオレフィンが連鎖移動剤として働き、温度が高くなるにつれてその働きが顕著となるため、高温では分子量の低いものしか得られず、高分子量のものを得るためには重合温度を下げる必要があるが、重合温度を下げると、重合体溶液の粘度が一層あがつてしまうという困難を招かざるを得ない。

このため、高分子量重合体を製造するときには、重合体溶液中の重合体濃度を低く抑える必要があり、これは生産速度の低下と、重合体溶液中の希釈剤の量が増えるため、この希釈剤の回収、精製

装置の肥大化と、回収・精製コストの増加という不利をもたらすこととなる。

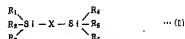
本発明者は、高分子量重合体の安価な製造方法について鋭意検討したところ、特定の重合体と特定のレタン又はレロキタン化合物を反応させることにより、分子量を増加させることが可能なことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、末端ビニル基を1000炭素当り0.2個以上含むエチレン重合体又はエチレン-αオレフィン共重合体100重量部に対し、次式(I)〜(IV)で表わされる分子中にケイ素に結合した水素を2個以上含むレタン又はレロキタン化合物0.1〜10重量部を反応させることを特徴とするエチレン重合体又はエチレン-αオレフィン共重合体の分子量増加法である。

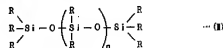


(I)

(R₁, R₂は炭素数1〜12のアルキル基、アリル基又は水素を示す。)



(R₁〜R₄は水素、炭素数1〜12のアルキル基又はアリル基を示し、かつR₁〜R₄中の少なくとも2つは水素である。Xはアルキル基、アリル基、イミノ基を示す。)



(Rは水素、炭素数1〜12のアルキル基又はアリル基を示し、かつ水素を1分子に2個以上含むものとする。nは0から10の整数である。)



(Rは水素、炭素数1〜12のアルキル基又はアリル基を示し、かつ水素を1分子に2個以上含むものとする。nは0から10の整数である。)

本発明の分子量増加法を利用すれば、重合時は比較的低い分子量の重合体を高重合体濃度の有利な条件下で重合が可能で、その後レラン又はシロキサン化合物と反応させて、高分子量重合体を製造できる。又本発明の方法を利用して、分子量分布をより広くすることも可能である。

本発明に使用されるエチレン重合体又はエチレン重合体としては、末端ビニル基を1000炭素当りの0.2個以上含むものが好ましく、特に好ましくは末端ビニル基が1000炭素当りの0.3個以上のものである。末端ビニル基が1000炭素当りの0.2個以下のものは、本発明のレラン又はシロキサン化合物との反応性に乏しく、分子量増加の効果が薄い。末端ビニル基が多い程、一般に反応性に富む。

末端ビニル基が1000炭素当りの0.2個以上含むエチレン重合体又はエチレン-α-オレフィン共重合体は、シリカ、アルミナを担体として酸化クロム等の遷移金属酸化物系触媒、ハロゲン化チタンまたはハロゲン化バナジウムなどのような第

II族の遷移金属ハロゲン化合物と、アルキルアルミニウム-マグネシウム錯体、アルキルアルコキアルミニウム-マグネシウム錯体や、アルキルアルミニウムあるいはアルキルアルミニウムクロライド等のような有機アルミニウム等の1〜II族の有機金属化合物との組合せからなるチーグラー触媒等を使用し、希釈剤を使用する溶液重合法、又は希釈剤を使用せずエチレンあるいはエチレンとα-オレフィンの混合物を500〜3000気圧の高圧の条件下で重合する従来の高圧法の転換法などの各種プロセスによつて、エチレンの単独重合又はエチレンとプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクタ-1、デセン-1等のα-オレフィン類の1種以上との共重合によつて製造される。特に、120℃以上の重合温度で重合すると末端ビニル基の多い重合体又は共重合体が得られやすい。

前述のように、α-オレフィンを多量に含む共重合体は、α-オレフィンによる連鎖移動が生じやすいため、高分子量重合体が製造しにくい。

したがって、α-オレフィンを多量に含む共重合体は、本発明の分子量増加法の効果は顕著となる。

本発明に用いるエチレン重合体又はエチレン共重合体の密度は、0.910〜0.970g/cm³であり、該重合体中のα-オレフィン含量は0〜20重量%であるが、特に好ましい範囲は密度0.910〜0.940g/cm³、α-オレフィン含量2〜20重量%である。

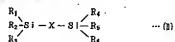
本発明に使用されるエチレン重合体又はエチレン-α-オレフィン共重合体のメルトインデックスは0.1〜200g/10minの範囲にある。

メルトインデックスが0.1以下では、重合体樹脂の粘度が高く、末端ビニル基の数(個/1000炭素)が少なく反応性が乏しくなる。又メルトインデックスが200以上の場合は、重合体中に低分子量のワックスを含み、これがレラン又はシロキサン化合物と反応しなかつた場合、反応後の集合体の物性に悪影響(たとえば、ワックスのブリード)を与えるため好ましくない。

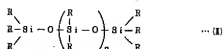
本発明に使用されるレラン又はシロキサン化合物としては、一分子中に少なくとも2つのケイ素に直接結合した水素を有するもので次の一般式(1)〜(4)で表わされる。



(R₁, R₂は炭素数1〜12のアルキル基又はアリル基、水素を示す。)



(R₁〜R₅は水素、炭素数1〜12のアルキル基又はアリル基を示し、かつR₁〜R₅中の少くとも2つは水素である。Xはアルキル基、アリル基、イミノ基を示す。)



(Rは水素又は炭素数1〜12のアルキル基又はアリル基を示し、かつ水素を1分子に2個以上含むものとする。nは0から10の範囲の整数であ

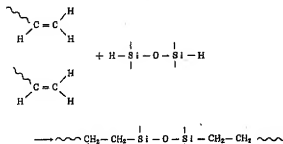
る。]



…加

(Rは水素又は炭素数1～2のアルキル基又はアシル基を示し、かつ水素を1分子に2個以上含むものとする。nは0から10の範囲の整数である。)

最も好適なシラン又はシロキサン化合物としては、シラン、モノメチルシラン、ジメチルシラン、メチルエチルシラン、モノエチルシラン、ジエチルシラン、ジフェニルシラン、P-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、テトラメチルシラン、1,1,2,2-テトラメチルシラン、1,1,1-トリメチルシラン、1,1,2-トリメチルシラン、1,1,3,3-テトラメチルシロキサン、1,1,3-トリメチルシロキサン、ビス(トリメチルシロキシル)ジメチルシロキサン、ペンタメチルシロキサン、ペンタメチルシロキサン等である。



本発明の分子量増加方法を行うためには、両原料を溶媒中もしくは無溶媒中で加熱混合すればよい。

この際の加熱温度は60°～300℃、好ましくは90℃～250℃である。溶媒の存在下で行う場合の適当な溶媒には、たとえば、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素溶媒、ジ・n-ブチルエーテル、エチレングリコール、ジメチルエーテル等のエーテル類がある。重合溶媒から未反応エチレン又はα-オレフィンを除いた後、そのまま付加反応を行ってもよい。

また無溶媒の場合は、両原料をよく混合しなが

本発明に使用されるエチレン重合体又はエチレン-α-オレフィン共重合体と反応させるシラン又はシロキサン化合物の好しい割合は、エチレン重合体又はエチレン-α-オレフィン共重合体の100部当り、シラン又はシロキサン化合物を0.1～10重量部の範囲である。0.1重量部未満では、分子量の増加の効果がほとんど認められない。又、シラン又はシロキサン化合物の量を増加させていくにつれて、分子量の増加は大きくなるが、10重量部を超えて使用してもそれ以上の分子量の増加は観察されず、高価なシラン又はシロキサン化合物を多量に使用することから好ましくない。

本発明の方法は、末端ビニル基を1000炭素当り0.2個以上含むエチレン重合体又はエチレン共重合体と、一分子中に少なくとも2つのケイ素原子に直結した水素原子を少なくとも2個有するシラン又はシロキサン化合物を、例えば下式の如く、付加反応させることにより、分子量が増加するものと考えられる。

ら、バンパー、ニーダー、押出機で反応することができ。

また、この反応を行うに当たっては、付加反応触媒として、白金もしくは白金化合物やRh(PPh₃)₃Clなどの遷移金属錯体触媒を使用することが有利である。このような触媒としては、白金黒、アルミナ、シリカなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス及びトリフェニルフォスフィンが配位したロジウムクロライド(Rh(PPh₃)₃Cl)等が例示される。

本発明の方法により、高分子量又は分子量分布の広いエチレン重合体又はエチレン-α-オレフィン重合体の製造が可能となり、本発明の工業的意義は大きい。

本発明の分子量増加されたエチレン重合体又はエチレン-α-オレフィン共重合体には、勿論通常の安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、プロツキング防止剤、顔料、無機又は有機の充填剤、その他少量のポリオレフィン等のポリマーなど、通常ポリオレフィンに添加される物質を添加する

ことができる。

以下、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例によつてなんら制限されるものではない。

(1) M I : ナルト・インデックスを表わし、ASTM D-1238にしたがい、温度170℃、荷重2.16kgの条件で測定した。分子量の尺度となる。

(2) M I R : M I 測定条件において、荷重2.16kgで測定した値をM I (2.16kg荷重)で除した商を意味する。流動性の一つの尺度であり、M I Rが高い程実用成形加工における流動性がよい。M I Rが高い程一般に分子量分布が広く、分子量分布の尺度としても使用される。

(3) 密度 : J I S K-6740にしたがつて測定した。

(4) 末端ビニルと全二重結合の含有量 : 圧縮成形により作成した薄いフィルムサンプルを用い、赤外線吸収分析法で測定した。トランスビニレン、末端ビニル、ビニリジンの各結合の含有量は、そ

れぞれ γ 64、 γ 08、 δ 88 cm^{-1} の吸収から求めることができる。全二重結合含有量はその総和として求められる。

(1) 固体触媒の合成

後記の実施例及び比較例に用いる固体触媒の合成を、10℃のオートクレーブを用いて実施した。

(1) 固体触媒A

オートクレーブ内部の酸素と水分を乾燥窒素によつて除去した後、トリクロロシラン0.5mol/Lのヘキサン溶液1.6Lおよびヘキサン1.2Lを仕込み70℃に昇温した。次に $\text{Al}_{0.18}\text{Mg}(n\text{-Bu})_{1.78}(\text{O}-n\text{Bu})_{0.7}$ (金属濃度0.8mol/Lなるオクタン溶液)の0.45Lとヘキサン0.35Lを70℃/時間かけて導入した。

更に四塩化チタン(TiCl_4)の0.78を含むヘキサン0.6Lを導入し70℃で1時間反応を行った。なお、 $\text{Al}_{0.18}\text{Mg}(n\text{-Bu})_{1.78}(\text{O}-n\text{Bu})_{0.7}$ の製造は特開昭57-5079号公報によつ

た。

反応混合物を濾過し、ヘキサンで洗浄した。これを固体触媒Aと称する。

(1) 固体触媒B

$(\text{C}_2\text{H}_5)(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Mg}$ と粘度1.5センチストークスのヒドロメチルポリシロキサンとの $\text{Si}/\text{Mg} = 1.0/1.0$ の反応物3.0molと四塩化チタン3.0molを、ヘキサン6Lとともにオートクレーブに入れ、-20℃にて4時間反応せしめた。固体触媒Aの場合と同様に反応混合物を後処理し、固体触媒を得た。これを固体触媒Bと称する。

(2) 本発明に使用するエチレン重合体及びエチレン共重合体の製造

(a) 重合体Aの製造

100L容量の重合器に、固体触媒Aを0.15g/L、トリイソブチルアルミニウム $[\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3]$ 2.0mmol/L、レクロヘキサンを100L/L、エチレンを8kg/L連続的に供給し、重合温度250℃で重合を行った。

得られた重合体のM I は5.3、M I R は2.7、密度は0.969、末端ビニル基含有量は0.73個/1000C、二重結合含有量は0.83個/1000Cであつた。この重合体を重合体Aとする。

(b) 重合体Bの製造

100L容量の重合器に、固体触媒Bを0.20g/L、トリエチルアルミニウム $[\text{Al}(\text{Et})_3]$ 2.5mmol/L、レクロヘキサンを100L/L、エチレンを8kg/L、ブテン-1を6kg/L、水素0.1L/L連続的に供給し、重合温度230℃で連続重合を行った。

得られた重合体のM I は4.7、M I R は2.5、密度は0.918、ブテン-1含量は7.5重量%、末端ビニル基含量は0.49個/1000C、二重結合含有量は0.73個/1000Cであつた。この共重合体を重合体Bとする。

(c) 重合体Cの製造

重合温度を200℃とし、水素をフィード

しないこと以外は、重合体Bの製造条件と同じ条件で重合体Cを製造した。重合体CのM1は1.0、MIR2.5、密度0.920、末端ビニル基含有量は0.40個/1000C、二重結合含有量は0.45個/1000Cであった。

(d) 重合体Dの製造

100L容量の反応機を用い、ヘキサン溶液、70℃で、固体触媒Bを0.10g/g、トリエチルアルミニウム[Al(Et)₃]を2.5mmol、ヘキサン100L/g、エチレンを1.6g/g、ブテン-1を1.2g/g、水素3L/gを連続的に供給し連続重合した。得られた重合体は、メルト・インデックスは6.0、MIRは2.5、密度は0.920、α-オレフィン含有量は5.0重量%、末端ビニル基含有量は0.55個/1000C、二重結合含有量は0.15個/1000Cであった。この共重合体を重合体Dとする。

実施例1

オートクレーブに重合体Aを1g含むシクロヘ

キサン溶液6Lを仕込み、200℃に維持しながら、4gの1,1,3,3-テトラメチルシロキサンと2×10⁻³gの2-エチルヘキサノール酸性塩化白金酸を含むシクロヘキサン5mlをオートクレーブに仕込み200℃で3時間反応を行なった。反応終了後、重合体溶液を冷却し、大量のメタノールを加え重合体を沈殿分離した。分離した重合体を真空乾燥した後、物性を測定した。その結果を第1表に示す。又、重合体を小型Tダイフィルム成膜機で30μmのフィルムを成膜したがフジニアイは認められなかった。

反応後の重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 ν_{max} は1055cm⁻¹にSi-O結合に基づくブロードな吸収が観察され、シロキサンが反応したことが確認された。

実施例2

1,1,3,3-テトラメチルシロキサンを3g加えること以外は実施例1と同じ方法で分子量増加を行った。その結果を第1表に示す。

実施例3

1,1,3,3-テトラメチルシロキサンかわりに、シメチルシランを4g加えること以外は実施例1と同じ方法で分子量増加を行った。その結果を第1表に示す。

実施例4

オートクレーブに重合体Bを1g含むシクロヘキサン溶液6Lを仕込み、180℃に維持しながら、5gの1,1,3,3-テトラメチルシロキサンと2×10⁻³gの2-エチルヘキサノール酸性塩化白金酸を含むシクロヘキサン5mlをオートクレーブに仕込み180℃で3時間反応を行なった。反応終了後、重合体溶液を冷却し、大量のメタノールを加え重合体を沈殿分離した。分離した重合体を真空乾燥した後、物性を測定した。その結果を第1表に示す。又、重合体を小型Tダイフィルム成膜機で30μmのフィルムを成膜したが、フジニアイは認められなかった。

得られたフィルムの物性は次の通りであった。
引張強度 (ASTM D-582) MD 70 kg/cm

TD 110 kg/cm

ゲート衝撃 (ASTM D-1709) 8.5 kg-cm
フィルムヘイズ 4.3 %

実施例5

1,1,3,3-テトラメチルシロキサンを3g使用する以外は、実施例4と同じ方法で分子量を増加させた。その結果を第1表に示す。

実施例6

1,1,3,3-テトラメチルシロキサンかわりにシメチルシランを5g加えること以外は実施例4と同じ方法で分子量増加を行った。その結果を第1表に示す。

実施例7

1,1,3,3-テトラメチルシロキサンかわりにP-ヒス(シメチルシリルベンゼン)を5g加えること以外は実施例4と同じ方法で分子量増加を行った。その結果を第1表に示す。

比較例1

重合体Bかわりに、重合体Dを1g使用すること以外は、実施例4と同じ方法で分子量増加を

行つた。その結果を表ノ表に示す。

比較例 2

重合体 B のかわりに、重合体 D をノ₉を使用すること以外は、実施例 5 と同じ方法で分子量増加を行つた。その結果を表ノ表に示す。

実施例 6

重合体 B のかわりに、重合体 C をノ₉を使用すること以外は、実施例 5 と同じ方法で分子量増加を行つた。その結果を表ノ表に示す。この重合体は流動性が良好であり、2,000 mm² の高いせん断速度でインストロンレオメーターのキャピラリーから押し出してもメルトフラクチャーを生じなかつた。

実施例 7

重合体 B ノ₉とノ_{1,2}、 γ -ブチロメチルクロキサンノ₉と γ -エチルヘキサノール炭性塩化白金酸 2×10^{-2} g を含む混合物を、パンバリー中 230℃ で 10 分間加熱した。加熱後、混合物を圧延ロールでシートに成形した後、シートをタイダーでシートとした。得られたシートは、

40 mm のベント型押出機にフィードし、シリングー温度 220℃ でベントしながら、溶融押し、ベレット中より未反応シロキサンを除去して重合体を得た。得られた重合体ベレットは、メルトインデックスが 1.3、MIR 30 であり、分子量増加が認められた。

(以下余白)

表ノ表

	重合体の名称	反応後の重合体			反応後の重合体		
		密度	MI	MIR	MI	MIR	MIR
実施例 1	重合体 A	0.969	5.3	27	0.8	33	33
実施例 2	重合体 A	0.969	5.3	27	0.8	33	33
実施例 3	重合体 A	0.969	5.3	27	0.8	33	33
実施例 4	重合体 B	0.969	5.3	27	0.8	33	33
実施例 5	重合体 B	0.969	5.3	27	0.8	33	33
実施例 6	重合体 B	0.969	5.3	27	0.8	33	33
実施例 7	重合体 B	0.969	5.3	27	0.8	33	33
比較例 1	重合体 D	0.919	6.0	28	2.0	31	31
比較例 2	重合体 D	0.919	6.0	28	2.0	31	31
実施例 8	重合体 C	0.920	1.0	28	5.5	30	30
実施例 9	重合体 C	0.920	1.0	28	0.4	5.2	5.2

実施例 10

(1) 固体成分(a)の合成

三酸化クロム 0.4 g を蒸留水 50 ml に溶解し、この溶液中にシリカ(富士デヴィソン社 Grade 952) 20 g を浸漬し、窒素にて 1 時間攪拌した。このスラリーを加熱して水を溜去し、続いて 120℃ にて 10 時間減圧乾燥を行なった。この固体を乾燥空気流通下、800℃ で 5 時間焼成して固体成分(a)を得た。得られた固体成分(a)はクロムをノ重量 5% 含有し、窒素雰囲気下窒素にて貯蔵した。

(2) 有機マグネシウム成分(b)の合成

γ -ブチルマグネシウム 13.80 g、組成 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.10}(\text{OSi} \cdot \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_{1.10}$ の有機アルミニウム化合物 6.81 g とを γ -ブタン 200 ml とともに 500 ml のフラスコに入れ、80℃ にて 2 時間反応させることにより、組成 $\text{AlMg}_{1.9}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.10}(\text{OSi} \cdot \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_{1.10}$ のシロキレン含有有機マグネシウム錯体溶液を合成した。

(8) 重合

(1)で合成した固体成分(a)2.0gと、(8)で合成したシロキサン含有有機マグネシウム錯体溶液0.1mmol〔有機金属(Mg+Al)として0.1mmol〕とを、脱水/脱酸素したヘキサソクサノールととも、内部を真空脱気し窒素置換した1.5Lのオートクレーブに入れた。オートクレーブの内圧を80℃に保ち、エチレンを10kg/cm²に加え、水素を加えて全圧を14kg/cm²とした。エチレンを供給することにより、全圧を14kg/cm²の圧力に保ちつゝ2時間重合を行ない、2kg/cm²の重合体を得た。

得られた重合体のMIは0.30、末端ビニル結合は1.0個/1000炭素であつた。

(4) シロキサン化合物との反応

オートクレーブに得られたエチレン重合体200gを含むシロキサン溶液1.5Lを仕込み、200℃に維持しながら48の1,1,3,3-テトラメチルシロキサンと1×10⁻³gの2-エチルヘキサノール炭化白金酸を含むシクロヘキサノールをオートクレーブに仕込み200℃で3時間反応

を行つた。反応終了後、重合体溶液を冷却し、大量のメタノールを加え重合体を沈降分離した。分離した重合体を真空乾燥し、MIを測定したところ0.09-0.10であつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社